

⑯

Int. Cl. 2:

⑯ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

C 07 C 103/737

C 07 C 102/00

A 01 N 9/20

⑯

Offenlegungsschrift 28 51 379

⑯

Aktenzeichen:

P 28 51 379.3

⑯

Anmeldetag:

28. 11. 78

⑯

Offenlegungstag:

31. 5. 79

⑯

Unionspriorität:

⑯ ⑯ ⑯

29. 11. 77 Japan P 143672-77

27. 10. 78 Japan P 133015-78

⑯

Bezeichnung:

Tetrahydrophthalamidderivate

⑯

Anmelder:

Takeda Chemical Industries, Ltd., Osaka (Japan)

⑯

Vertreter:

Klöpsch, G., Dr.-Ing., Pat.-Anw., 5000 Köln

⑯

Erfinder:

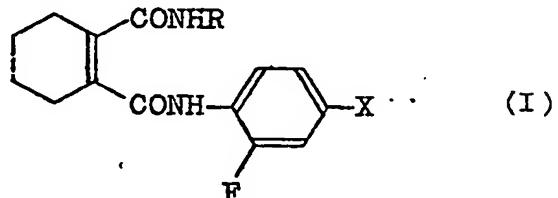
Nagase, Hiroshi, Kawanishi, Hyogo, (Japan)

Case 52 880Takeda Chemical Industries, Ltd., Osaka (Japan)

Tetrahydropophthalamidderivate

P a t e n t a n s p r ü c h e

1) Verbindungen der Formel:



worin X Chlor oder Brom bedeutet und R Wasserstoff oder
 5 eine Alkyl-, substituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, substitu-
 ierte Cycloalkyl-, Alkenyl- oder Alkinylgruppe darstellt.

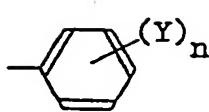
2) Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekenn-
 zeichnet, dass die substituierten Alkylgruppen durch
 Hydroxyl, Cyano, Halogen, Carboxyl, Alkoxy, Alkoxy carbonyl,
 10 Acyloxy, Furyl, Gruppen der Formel:

20.11.78/Dr.PB/me/gl

909822/0829

ORIGINAL INSPECTED

2851379



(VIII)

worin Y Wasserstoff, Halogen, Niederalkyl, Niederalkoxy, Nitro oder Hydroxyl darstellt und n eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist, oder Gruppen der Formel:

5



worin R^1 Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen darstellt und m eine ganze Zahl von 0 bis 2 ist, substituiert sind bzw. die substituierten Cycloalkylgruppen durch Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Halogen substituiert sind.

10

3) Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass X Chlor bedeutet.

4) Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass X Brom bedeutet.

15

5) Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass R Wasserstoff, Alkyl, vorzugsweise Alkyl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, oder substituiertes Alkyl, dessen Alkylrest vorzugsweise unverzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, insbesondere Benzyl, bedeutet.

20

6) Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass R Cyclohexyl, Allyl oder Propargyl bedeutet.

909822/0829

2851379

7) Verbindungen nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass $m = 0$ ist.

8) N-Benzyl-N'-(2-fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydrophthalamid,

5 N-n-Heptyl-N'-(2-fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydronphthalamid,

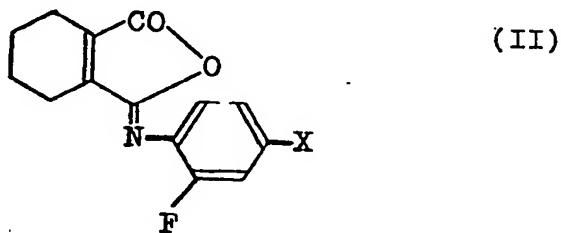
N-n-Octyl-N'-(2-fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydronphthalamid,

10 N-n-Butyl-N'-(2-fluor-4-bromphenyl)-3,4,5,6-tetrahydronphthalamid oder

N-Benzyl-N'-(2-fluor-4-bromphenyl)-3,4,5,6-tetrahydronphthalamid

nach Anspruch 1.

15 9) Verfahren zur Herstellung von Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel:



mit einer Verbindung der Formel:

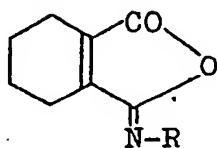


20 umsetzt oder zur Herstellung von Verbindungen nach An-

909822/0829

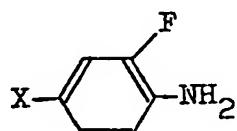
2851379

spruch_1, worin R nicht Wasserstoff bedeutet, eine Verbindung der Formel:



(IV)

5 worin R nicht Wasserstoff bedeutet, mit einem Amin der Formel:



(V)

umgesetzt.

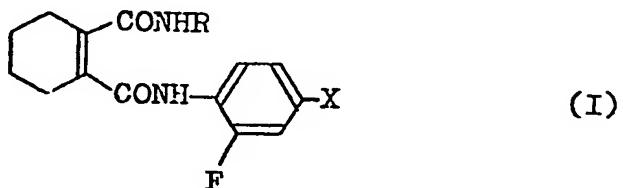
10 10) Herbizides Mittel, dadurch gekennzeichnet,
dass es mindestens eine Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 8 als Wirkstoffkomponente sowie mindestens
10 einen festen oder flüssigen Träger enthält.

909822/0829

2851379

Tetrahydropthalamidderivate

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf neue Tetrahydropthalamidderivate der Formel:



5 worin X Chlor oder Brom bedeutet und R Wasserstoff oder
eine Alkyl-, substituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, substi-
tuierter Cycloalkyl-, Alkenyl- oder Alkinylgruppe bedeutet,
auf Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen sowie
auf Präparate, die diese Verbindungen enthalten. Die
10 Verbindungen haben herbizide Aktivität.

Bei Untersuchungen mit dem Zweck, neue Herbizi-
de aufzufinden, wurde festgestellt, dass die neuen Ver-
bindungen der obigen Formel I eine hervorragende herbizi-
de Aktivität gegen Gräser und breitblättrige Unkräuter
15 zeigen. Die Verbindungen der Formel I sind hochwirksam
gegen einjährige und winterharte Gräser oder Unkräuter
und können wirksam als Herbizide in Sumpfreisfeldern
und/oder bebauten Ländereien verwendet werden.

909822/0829

2851379

Gegen die Verbindungen der Formel I empfindliche Gräser und Unkräuter sind in Sumpfreisfeldern: einjährige, einkeimblättrige Pflanzen, wie Hühnerhirse (*Echinochloa oryzicola* Vasing.), "umbrella plant" (*Cyperus difformis* L.),

5 *Monochoria* (*Monochoria vaginalis* PRESL.) usw., einjährige zweikeimblättrige Pflanzen, wie "false pimpernel" (*Lindernia procumbens* Philcox), "toothcup" (*Rotala indica* KOEHNE), Vogelmiere (*Stellaria media* Vill.) usw., und winterharte Unkräuter, wie Sumpfbinsen (*Eleocharis acicularis* Roem et Schult.), *Sagittaria pygmaea* Miq., *Cyperus serotinus* Rottb., *Scirpus juncoides* Roxb. var. *ohwianus* J. Koyama usw.; und in bebauten Ländereien: einjährige einkeimblättrige Pflanzen, wie Fingergras (*Digitaria adscendens* HENR.), *Setaria viridis* Beauv., *Echino-*

10 *chloa crus-galli* Beauv. var. *praticola* Ohwi, *Panicum dichotomiflorum* Michx., *Commelina communis* L., Wasserfuchs- schwanz (*Alcpeurus aqualis* Sobol. var. *amurensis* Ohwi), einjähriges Rispengras (*Poa annua* L.) usw., und einjährige zweikeimblättrige Pflanzen, wie Fuchsschwanz

15 20 (Amaranthus retroflexus L.), weißer Gänsefuß (*Chenopodium album* L.). "inutade" (*Polygonum Blumei* Meisn.) und Kohlportulak (*Portulaca oleracea* L.), *Sida spinosa* L., *Abutilon theophrasti* Medic., *Xanthium strumarium* L., und winterharte Unkräuter, wie *Sorghum halepense* Pers. Die

25 25 Verbindungen der Formel I können sowohl vor dem Auflaufen als auch nach dem Auflaufen aufgebracht werden. Im Hin- blick auf die hohe Selektivität der Verbindungen der For- mel I bei der Anwendung zur Vorauflaufbehandlung von Kul- turpflanzen, insbesondere von Leguminosen (Hülsenfrüchten),

30 30 vermögen diese Verbindungen der Formel I die oben genann- ten Unkräuter selektiv zu bekämpfen, ohne Sojabohnen oder andere Kulturpflanzen wesentlich zu schädigen. Aufgrund

909822/0829

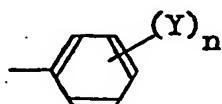
2851379

dieser Feststellungen wurden weitere Untersuchungen ausgeführt, die zur vorliegenden Erfindung führten.

Wenn R in Formel I Alkyl bedeutet, kann es sich um eine unverzweigte oder verzweigte Alkylgruppe, wie

5 Methyl, Aethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Lauryl oder Stearyl, handeln, wobei Alkylgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen besonders bevorzugt werden.

10 Beispiele von substituierten Alkylgruppen sind Alkylgruppen, die z.B. durch Hydroxyl, Cyano, Halogen, beispielsweise Chlor, Brom usw., Carboxyl, unverzweigte oder verzweigte Alkoxygruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Methoxy, Aethoxy, Isopropoxy, n-
15 Propoxy usw., Alkoxy carbonylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Aethoxycarbonyl usw., Acyloxygruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Acetoxy, Propionyloxy, Benzoyloxy usw., Furylgruppen, die gegebenenfalls substituiert sein können, beispielsweise
20 durch Nitro, Halogen oder Alkylgruppen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, Gruppen der Formel:



(VIII)

worin Y Wasserstoff, Halogen, Niederalkyl, Niederalkoxy, Nitro oder Hydroxyl darstellt und n eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist, oder Gruppen der Formel:

909822/0829

2851379

$R^1S(O)_m^-$

(IX)

worin R^1 unverzweigtes oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen darstellt und m eine ganze Zahl von 0 bis 2 ist, substituiert sind.

5 In der Formel VIII bedeutet das Halogen vorzugsweise Chlor oder Brom, das Niederalkyl vorzugsweise eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und das Niederalkoxy vorzugsweise eine Alkoxygruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen. Die Gruppe der Formel VIII ist vorzugsweise 10 eine unsubstituierte Phenylgruppe oder eine durch einen oder zwei Substituenten, wie Chlor oder Methyl, substituierte Phenylgruppe. Bevorzugte Beispiele von Gruppen der Formel IX sind Aethylthio, n-Propylthio, n-Butylthio, Aethylsulfinyl, Aethylsulfonyl, n-Propylsulfinyl, n-Propylsulfonyl und n-Butylsulfonyl.

20 Besonders erwünschte substituierte Alkylgruppen enthalten einen unverzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Die substituierten Alkylgruppen können zwei oder mehr Substituenten enthalten, die gleich oder verschieden sein können.

25 Beispiele von Cycloalkylgruppen sind Cycloalkylgruppen mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl. Beispiele von substituierten Cycloalkylgruppen sind Cycloalkylgruppen, die z.B. durch Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Halogenatome, beispielsweise Chlor, Brom usw., substituiert sind. Die Alkenylgruppen sind vorzugsweise Alkenylgruppen mit 2 bis 8 Koh-

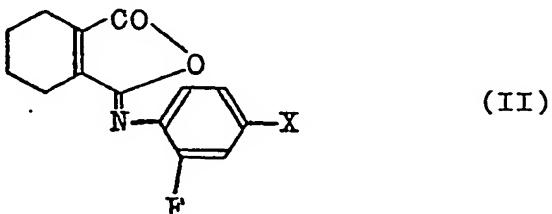
909822/0829

2851379

lenstoffatomen, insbesondere 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Allyl, Methallyl, Pentenyl, Butenyl oder Hexenyl. Die Alkinylgruppen sind vorzugsweise Alkinylgruppen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, insbesondere 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Propargyl. Diese Alkenyl- bzw. Alkinylgruppen können gegebenenfalls substituiert sein, z.B. durch Phenylgruppen.

Die Verbindungen der Formel I können z.B. hergestellt werden, indem man ein Tetrahydroisophthalimid der Formel:

10



mit einer Verbindung der Formel:



umgesetzt.

15 Wenn die Verbindung der Formel III ein primäres Amin ist, kann dieses entweder in Form der freien Base oder in Form eines Salzes, dessen Anion die Reaktion nicht beeinflusst, verwendet werden. Beispiele von Salzen der primären Amine der Formel III sind Salze mit Halogenwasserstoffen, z.B. Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff usw., und mit anorganischen oder organischen Säuren, wie Schwefelsäure, Salpetersäure, Oxalsäure, Essigsäure usw.. Falls die Verbindung der Formel III Ammoniak ist, kann sie in

20

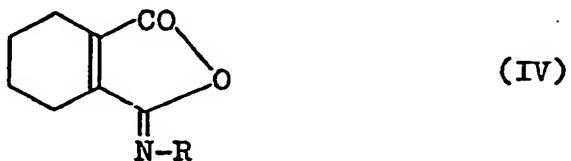
909822/0829

2851379

Gasform oder in Lösung, vorzugsweise mit einem Lösungsmittel, verwendet werden. Die Reaktion wird normalerweise unter Verwendung von ca. 1 bis mehreren Molen, vorzugsweise ca. 1 bis 1,2 Mol, der Verbindung der Formel III 5 pro Mol der Verbindung der Formel II ausgeführt. Die Reaktion wird zweckmäßig in einem inerten Lösungsmittel, wie einem Kohlenwasserstoff, beispielsweise Benzol, Toluol, Hexan, Cyclohexan usw., einem halogenierten Kohlenwasserstoff, beispielsweise Dichlormethan, Tetrachlorkohlen-10 stoff, Chlorbenzol usw., Diäthyläther, Dioxan, Tetrahydrofuran, Acetonitril, Aceton, Methyläthylketon, Aethylacetat, Nitrobenzol oder dergleichen, ausgeführt. Die Reaktion wird normalerweise bei ca. 5 bis ca. 60°C, vorzugsweise zwischen 20 und 40°C, ausgeführt. Normalerweise 15 beträgt die Reaktionsdauer ca. 5 Minuten bis ca. 10 Stunden, zweckmäßig 10 Minuten bis 1 Stunde.

Die so erhaltene Verbindung der Formel I kann nach an sich bekannten Verfahren isoliert und gereinigt werden, beispielsweise durch Einengen, Einengen unter 20 vermindertem Druck, Extrahieren mit einem Lösungsmittel, Phasentransfer, Kristallisation, Umkristallisation und Chromatographie.

Die Tetrahydropthalimidderivate der Formel I können auch hergestellt werden, indem man ein Tetrahydro-25 isophthalimid der Formel:

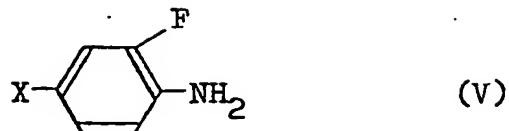


(IV)

909822/0829

2851379

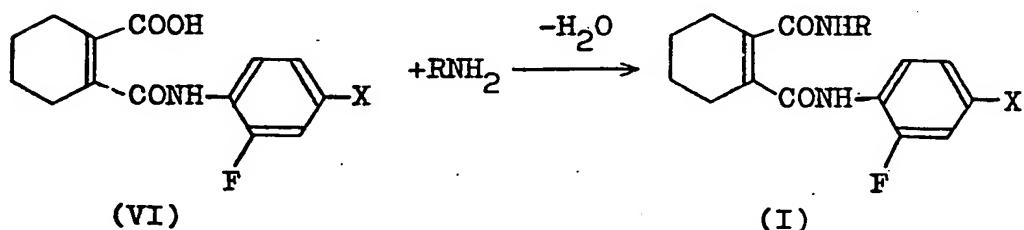
mit einem Amin der Formel:



umsetzt.

Das Amin der Formel V kann in Form der freien
5 Base oder in Form eines Salzes, wie sie oben im Zusammenhang mit der Verbindung der Formel III erwähnt wurde, verwendet werden. Allgemein kann diese Reaktion unter den gleichen Bedingungen ausgeführt werden, die im Zusammenhang mit der Umsetzung der Verbindung der Formel II mit
10 der Verbindung der Formel III erläutert wurden. Somit können die Mengenverhältnisse der Reaktionsteilnehmer, das Lösungsmittel, die Temperatur, die Reaktionsdauer, die Isolierungsverfahren und andere Parameter unter den weiter oben erwähnten gewählt werden.

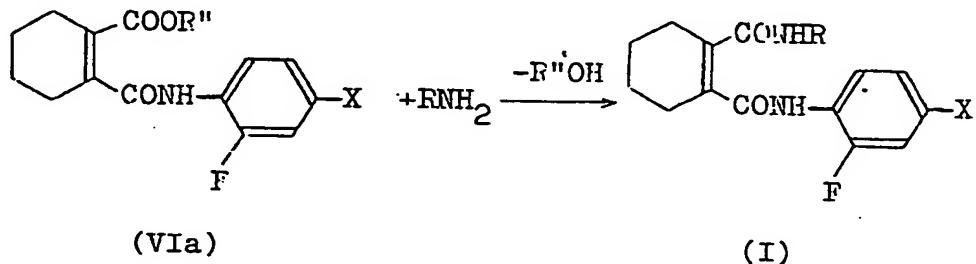
15 Die Tetrahydrophtalamidderivate der Formel I
können auch mittels eines Verfahrens synthetisiert werden,
bei dem eine Tetrahydrophtalamidsäure unter Wasserabspal-
tung direkt mit einem primären Amin umgesetzt wird:



909822/0829

2851379

oder man kann auch ein Verfahren anwenden, bei dem ein Tetrahydropthalamidsäureester mit einem primären Amin umgesetzt wird:

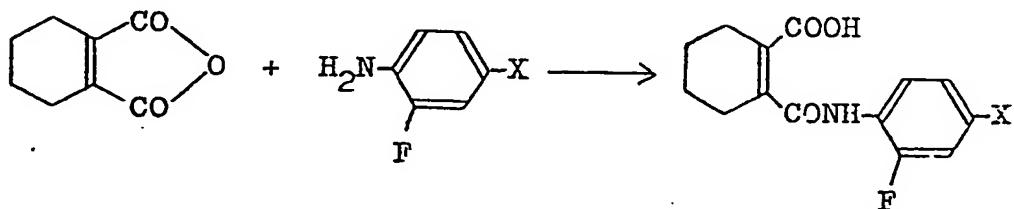


5 wobei R'' ein von R verschiedener Kohlenwasserstoffrest ist.

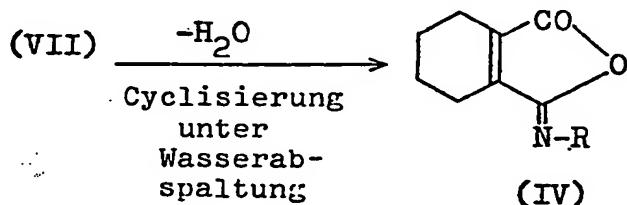
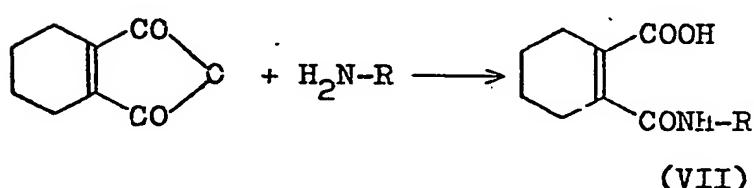
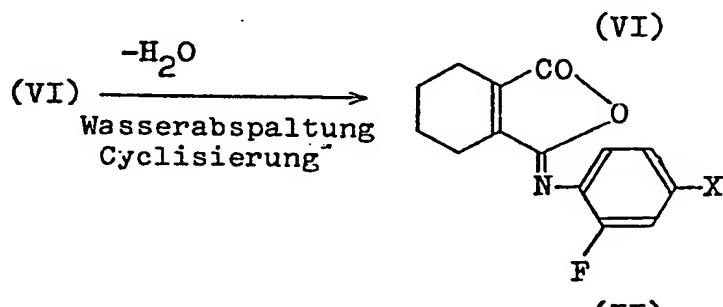
Die Tetrahydropthalamidderivate der Formel I, worin R Alkylsulfinylalkyl oder Alkylsulfonylalkyl bedeutet, können auch synthetisiert werden, indem man Tetrahydropthalamidderivate der Formel I, worin R eine Alkylthioalkylgruppe bedeutet, oxydiert, z.B. mit m-Chlorperbenzoësäure oder Wasserstoffperoxyd. Die Tetrahydropthalamiddcrivate der Formel I, worin R Acyloxyalkyl bedeutet, können auch synthetisiert werden, indem man Tetrahydropthalamidderivate der Formel I, worin R eine Hydroxyalkylgruppe bedeutet, mit einem entsprechenden Acylieungsmittel, z.B. Acetylchlorid, acyliert.

20 N-(2-Fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydro-isophthalimid, das unter die Formel der Ausgangsverbindungen der Formel II für die Zwecke der Erfindung fällt, ist aus der US-PS Nr. 3.990.880 bekannt, und andere Verbindungen der Formel II sowie Verbindungen der Formel IV können beispielsweise nach dem in der oben genannten

— Patentschrift beschriebenen Verfahren, einem analogen Verfahren oder dem im folgenden schematisch dargestellten Verfahren hergestellt werden:



5



Die Tetrahydrophthalamidsäuren der Formel VI und VII können nach den schematisch oben dargestellten 10 Verfahren hergestellt werden, d.h. durch Umsetzung von

2851379

3,4,5,6-Tetrahydropthalsäureanhydrid mit einem Amin in praktisch äquimolaren Mengen in einem inerten Lösungsmittel, normalerweise bei 10 bis 90 °C, vorzugsweise bei 20 bis 60 °C, während 5 Minuten bis einer Stunde. Beispiele der genannten inerten Lösungsmittel sind Benzol, Toluol, Hexan, Dichlormethan, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol, Diäthyläther, Dioxan, Tetrahydrofuran, Acetonitril, Aceton, Methyläthylketon, Aethylacetat und Nitrobenzol. Obgleich die Verbindungen der Formel VI und VII nach an sich bekannten Verfahren isoliert und gereinigt werden können, kann man sie mit Vorteil direkt der Cyclisierung unter Wasserabspaltung zu Verbindungen der Formel II bzw. IV unterwerfen, so dass die Isolierungs- und Reinigungsverfahren umgangen werden. Die Cyclisierung unter Wasserabspaltung von 3,4,5,6-Tetrahydraphthalimidsäuren der Formel VI oder VII wird vorteilhaft in einem inerten Lösungsmittel unter Verwendung eines wasserabspaltenden Kondensationsmittels ausgeführt. Beispiele von wasserabspaltenden Kondensationsmitteln sind Carbodiimide, wie Dicyclohexylcarbodiimid, Diäthylcarbodiimid usw., Kombinationen von Basen von Acylierungsmitteln und Kombinationen von Basen mit Säurehalogenide bildenden Mitteln. Beispiele der genannten Basen sind tertiäre organische Amine, wie Pyridin, Chinolin, Dimethylanilin, Triäthylamin, Trimethylamin usw., und Alkalimetallcarbonate und -bicarbonate, wie Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat usw. Beispiele der genannten Acylierungsmittel sind Chlorkohlensäureester, z.B. Chlorkohlensäuremethylester, Chlorkohlensäureäthylester usw., sowie Benzoylchlorid, während die genannten Säurehalogenide bildenden Mittel z.B. Phosgen, Thionylhalogenide,

909822/0829

2851379

— beispielsweise Thionylchlorid, Thionylbromid usw., sowie Phosphoroxychlorid sein können. Die Menge des wasserabspaltenden Kondensationsmittels beträgt normalerweise ca. 1 bis 2 Mol, vorzugsweise ca. 1 bis 1,2 Mol, 5 pro Mol der Verbindung der Formel VI oder VII. Wenn ein Carbodiimidderivat als wasserabspaltendes Kondensationsmittel verwendet wird, erfolgt die Reaktion normalerweise bei ca. 0 bis ca. 50 °C. Bei Verwendung einer Kombination einer Base mit einem Acylierungsmittel oder mit 10 einem Säurehalogenide bildenden Mittel erfolgt die Reaktion normalerweise bei ca. -15 bis ca. +60 °C. Die Reaktionsdauer liegt normalerweise im Bereich von ca. 30 Minuten bis ca. 3 Stunden. Das bei dieser Cyclisierungsreaktion unter Wasserabspaltung verwendete inerte Lösungsmittel kann z.B. ein Kohlenwasserstoff, beispielsweise Benzol, Toluol, Hexan, Cyclohexan usw., ein halogenierter Kohlenwasserstoff, beispielsweise Dichlormethan, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol usw., Diäthyläther, 15 Dioxan, Tetrahydrofuran, Acetonitril, Aceton, Methyl-äthylketon, Aethylacetat oder Nitrobenzol sein. 20

Obgleich die Verbindungen der Formel II und IV nach an sich bekannten Verfahren isoliert und gereinigt werden können, kann man sie mit Vorteil direkt mit dem genannten Amin zu der Verbindung der Formel I umsetzen, 25 wodurch die Isolierungs- und Reinigungsverfahren umgangen werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I können folgendermassen zum Zwecke der Unkrautbekämpfung verwendet werden: Eine oder zwei oder mehr Verbindungen

909822/0829

2851379

der Formel I können zuerst in einem flüssigen Träger, z.B. einem Lösungsmittel, der sich für die beabsichtigte Anwendung eignet, gelöst oder dispergiert oder mit einem geeigneten festen Träger, z.B. einem Verdünnungsmittel 5 oder Bindemittel, gemischt oder darauf adsorbiert werden und dann, erforderlichenfalls unter Zusatz von Emulgatoren, Suspendiermitteln, Streckmitteln, Eindringmitteln, Netzmitteln, die Viskosität erhöhenden Mitteln, Stabilisatoren und/oder anderen Additiven, zu Anwendungsformen, 10 wie Oellösungen, emulgierbaren Konzentraten, Spritzpulvern, Stäubemitteln, Granulaten, Tabletten, Aerosolnebeln oder Salben, formuliert werden. Diese Präparate können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden.

Obgleich die Konzentration der Wirkstoffkomponente 15 bzw. Wirkstoffkomponenten in einem solchen herbiziden Mittel von der beabsichtigten Anwendung abhängt, ist es zweckmäßig, z.B. ca. 10 bis 90 Gew.-% im Falle von emulgierbaren Konzentraten oder Spritzpulvern, ca. 0,1 bis 10 Gew.-% im Falle von Oellösungen und Stäubemitteln und ca. 1 bis 20 Gew.-% im Falle von Granulaten 20 anzuwenden. Selbstverständlich sind aber Abweichungen von den oben angegebenen Bereichen je nach der beabsichtigten Anwendung zulässig. Bei Verwendung von emulgierbaren Konzentraten und Spritzpulvern werden diese Präparate 25 vorteilhaft mit einem Verdünnungsmittel, wie Wasser, auf eine geeignete Konzentration, z.B. auf die 100-fache bis 100.000-fache Verdünnung, verdünnt.

Beispiele der oben erwähnten flüssigen Träger (Lösungsmittel) für die Verwendung bei der Herstellung

909822/0829

2851379

-- der vorliegenden herbiziden Mittel sind Wasser, Alkohole, beispielsweise Methanol, Aethanol, Aethylenglycol usw., Ketone, beispielsweise Aceton, Methyläthylketon usw., Aether, beispielsweise Dioxan, Tetrahydrofuran, 5 Cellosolve usw., aliphatische Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Benzin, Kerosin, Heizöl, Maschinenöl usw., aromatische Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Benzol, Toluol, Xylol, Solventnaphtha, Methylnaphthalin usw., halogenierte Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff usw., Säureamide, beispielsweise Dimethylformamid usw., Ester, beispielsweise Aethylacetat, Butylacetat, Fettsäureglycerinester usw., Nitrile, z.B. Acetonitril usw., und andere Lösungsmittel. 10 Diese Lösungsmittel können allein oder im Gemisch mit einander verwendet werden. Die festen Träger (Verdünnungsmittel oder das Volumen erhöhende Mittel) können z.B. beliebige Träger, wie pflanzliche Pulver, beispielsweise Sojabohnenmehl, Tabakblätterpulver, Weizenmehl, Sägemehl usw., mineralische Pulver, beispielsweise Kaolin, 15 Bentonit, säureaktivierter und andere Tone, Talkumpulver, Agalmatolit und andere Talkumsorten, Diatomeenerde, Glimmerpulver und andere Formen von Siliciumdioxyd, Aluminiumoxyd, Schwefelblume, Aktivkohle usw., oder Gemische derartiger Träger sein. Diese festen Träger können allein oder in beliebigen Mischungen verwendet 20 25 werden.

Als Grundlagen für die Salben kann man unter anderem Polyäthylenglycol, Pectin, Ester mehrwertiger Alkohole und höherer Fettsäuren, z.B. Glycerylmonostearat, 30 Cellulosederivate, z.B. Methylcellulose, Natriumalginat,

909822/0829

2851379

—
Bentonit, höhere Alkohole, z.B. Glycerin und andere mehrwertige Alkohole, Vaseline, weisse Rohvaseline, flüssiges Paraffin, Schweineschmalz, pflanzliche Oele, Lanolin, entwässertes Lanolin, hydrierte Oele, Wachse, 5 Harze usw. verwenden. Diese Salbengrundlagen können allein oder in Form von Mischungen miteinander mit oder ohne Zusatz von oberflächenaktiven Mitteln oder anderen Additiven verwendet werden.

Als Beispiele von oberflächenaktiven Mitteln, 10 die als Emulgatoren, Streckmittel, Eindringmittel, Dispergiermittel usw. dienen, sind Seifen, Polyoxyalkylarylester (z.B. Nonal $\text{R}^{\text{®}}$, Takemoto Yushi K.K.), Alkylsulfate (z.B. Emal 10 $\text{R}^{\text{®}}$, Emal 40 $\text{R}^{\text{®}}$, Kao Atlas K.K.), Alkylsulfonate (z.B. Neogen $\text{R}^{\text{®}}$, Neogen T $\text{R}^{\text{®}}$, Daiichi Kogyo Seiyaku 15 K.K., Neopelex $\text{R}^{\text{®}}$, Kao Atlas K.K.), Polyäthylenglycoläther (z.B. Nonipol 85 $\text{R}^{\text{®}}$, Nonipol 100 $\text{R}^{\text{®}}$, Nonipol 160 $\text{R}^{\text{®}}$, Sanyo Kasei K.K.), Ester mehrwertiger Alkohole (z.B. Tween 20 $\text{R}^{\text{®}}$, Tween 80 $\text{R}^{\text{®}}$, Kao Atlas K.K.) usw.

Bei der Verwendung als Herbizid können die Verbindungen der Formel I in einer Menge von ca. 1 bis ca. 20 50 g, vorzugsweise ca. 2 bis ca. 40 g, pro Ar eines Sumpfreisfeldes oder von ca. 1 bis ca. 50 g, vorzugsweise ca. 2 bis ca. 40 g, pro Ar eines trockenen Feldes verwendet werden. Vorzugsweise werden die Verbindungen 25 der Formel I als Vorauflaufherbizide verwendet. Die Verbindungen der Formel I haben eine geringe Toxizität in Bezug auf Säugetiere und Fische und eignen sich daher für die Verwendung für landwirtschaftliche Zwecke. In herbizide Mittel, die die Verbindungen der Formel I ent-

— halten, können ausserdem andere Herbizide, das Pflanzenwachstum regulierende Mittel, Fungizide, z.B. organische Chlorverbindungen, organische Schwefelverbindungen, Antibiotika usw., Insektizide, z.B. organische Phosphorverbindungen, natürliche Insektizide usw., Mitizide, Nematozide, synergistische Mittel, Anlockmittel, Abstossmittel, Pigmente, Düngemittel usw. eingearbeitet werden.

5 Einige beispielhafte Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel II, IV, VI und VII werden im 10 folgenden anhand von Bezugsbeispielen beschrieben.

Bezugsbeispiel 1

(1) Herstellung von 2-Fluor-4-chloranilin

2-Fluoranilin wurde in Benzol mit Essigsäure-anhydrid zu 2-Fluoracetanilid acetyliert. Das 2-Fluoracetanilid wurde bei 43 bis 52 °C in Eisessig gehalten und 15 1 Äquivalent Chlorgas eingeleitet, wodurch 2-Fluor-4-chloracetanilid erhalten wurde. Dieses Produkt wurde mit Salzsäure entacetyliert und Natriumhydroxyd neutralisiert, wobei 2-Fluor-4-chloranilin als Öl erhalten wurde, das 20 bei 64 bis 65 °C/0,25 mm Quecksilbersäule siedet.

(2) Verfahren zur Herstellung von N-(2-Fluor-4-chlor-phenyl)-3,4,5,6-tetrahydrophtalamidsäure

7,7 g 3,4,5,6-Tetrahydronphthalsäureanhydrid und 7,2 g 2-Fluor-4-chloranilin wurden zu 50 ml Aceton 25 gegeben; nach 5-minütigem Rühren bei 50 bis 55 °C wurde das Reaktionsgemisch unter verminderterem Druck eingeengt. Die resultierenden Kristalle wurden mit n-Hexan gewaschen. Ausbeute: 13,2 g; Schmelzpunkt 92 bis 94 °C.

2851379

Bezugsbeispiel 2

Verfahren zur Herstellung von N-(2-Fluor-4-chlorphenyl)-
3,4,5,6-tetrahydroisophthalimid

5 5,0 g N-(2-Fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetra-
hydrophthalamidsäure wurden in 40 ml Benzol suspendiert;
nach Zusatz von 3,6 g Dicyclohexylcarbodimid wurde die
Suspension eine Stunde lang bei Raumtemperatur gerührt.
Nachdem das unlösliche Material abfiltriert worden war,
wurde das Filtrat unter verminderter Druck zur Trockene
10 eingeengt. Die resultierenden Kristalle wurden mit einer
kleinen Menge n-Hexan gewaschen. Ausbeute: 3,4 g;
Schmelzpunkt 76 bis 80 °C. Schmelzpunkt nach Umlkristallifi-
sation aus einer kleinen Menge Aether 82 bis 84 °C.

Bezugsbeispiel 3

15 (1) Herstellung von 2-Fluor-4-bromanilin

51,0 g 2-Fluoranilin wurden in 200 ml Methylen-
chlorid gelöst; unter Kühlen auf 0 °C und Rühren wurden
81,7 g N-Bromsuccinimid in kleinen Mengen im Verlauf
einer Stunde zugesetzt. Das Gemisch wurde weitere 20 Mi-
20 nuten lang gerührt, danach mit kaltem Wasser gewaschen
und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Die
Methylenchloridschicht wurde eingeengt und das resultie-
rende Oel unter verminderter Druck destilliert. Nach dem
obigen Verfahren wurde 2-Fluor-4-bromanilin als Oel erhal-
ten, das bei 75 bis 80 °C/0,3 mm Quecksilbersäule siedet.

(2) Herstellung von N-(2-Fluor-4-bromphenyl)-3,4,5,6-
tetrahydrophthalamidsäure

16,0 g 3,4,5,6-Tetrahydronaphthalsäureanhydrid

909822/0829

2851379

und 20,0 g 2-Fluor-4-bromanilin wurden zu 100 ml Aceton gegeben; nach 2-stündigem Rühren bei 40 bis 45 °C wurde das Gemisch unter verminderter Druck zur Trockene eingeengt. Die resultierenden Kristalle wurden mit n-Hexan gewaschen. Ausbeute: 30,3 g; Schmelzpunkt 98 bis 99 °C.

Bezugsbeispiel 4

Herstellung von N-(2-Fluor-4-bromphenyl)-3,4,5,6-tetrahydroisophthalimid

84,4 g N-(2-Fluor-4-bromphenyl)-3,4,5,6-tetrahydroisophthalamidsäure und 51,0 g Dicyclohexylcarbodiimid wurden zu 600 ml Toluol gegeben, worauf das Gemisch 2 Stunden lang bei 0 bis 10 °C gerührt wurde. Der Niederschlag wurde entfernt und das Filtrat unter verminderter Druck zur Trockene eingeengt. Das Öl wurde durch Dekantieren mit n-Hexan gewaschen. Die Kristalle wurden durch Filtration gewonnen und mit einer kleinen Menge kaltem n-Hexan gewaschen. Ausbeute: 36,4 g; Schmelzpunkt 45 bis 46 °C.

Bezugsbeispiel 5

20 Herstellung von N-(2-Fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydroisophthalimid

3,0 g N-(2-Fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydrophthalamidsäure wurden in 30 ml Benzol suspendiert; nach Zusatz von 1,6 g Pyridin wurde eine Lösung von 1,3 g Thionylchlorid in 5 ml Benzol im Verlauf von 15 Minuten zugetropft, während die Suspension auf 5 bis 10 °C gehalten wurde. Das Reaktionsgemisch wurde bei der gleichen Temperatur eine Stunde lang gerührt; danach wurde es

909822/0829

2851379

gründlich mit Wasser gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Die Benzolschicht wurde unter vermindertem Druck eingeengt; unter Zusatz einer kleinen Menge n-Hexan wurde das resultierende Öl in einem Kühl-
5 schrank aufbewahrt. Die Kristalle, die sich ausschieden, wurden durch Filtration gewonnen und mit einer kleinen Menge kaltem n-Hexan gewaschen. Ausbeute: 2,5 g; Schmelzpunkt 77 bis 82 °C. Schmelzpunkt nach Umkristallisation aus einer kleinen Menge n-Hexan 82 bis 84 °C.

10 Die folgenden Verbindungen wurden durch Ausführung der in den Bezugsbeispielen 1 bis 3 beschriebenen Reaktionen erhalten:

(1) N-Isopropyl-3,4,5,6-tetrahydroisophthalimid,
Smp. 45 bis 47 °C.

15 (2) N-tert.-Butyl-3,4,5,6-tetrahydroisophthalimid,
Smp. 70 bis 73 °C.

(3) N-Lauryl-3,4,5,6-tetrahydroisophthalimid,
Smp. 28 bis 29 °C.

(4) N-Benzyl-3,4,5,6-tetrahydroisophthalimid,
20 Smp. 93 bis 94 °C.

Beispiel 1

Herstellung von N-Isopropyl-N'-(2-fluor-4-chlorphenyl)-
3,4,5,6-tetrahydrophtalamid

2,8 g N-(2-Fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetra-
25 hydroisophthalimid wurden in 40 ml Aceton gelöst, worauf unter Röhren bei Raumtemperatur 0,6 g Isopropylamin zugesetzt wurden. Man liess das Gemisch 10 Stunden lang stehen; danach wurde der Niederschlag durch Filtration gewonnen und

909822/0829

mit Aceton gewaschen. Ausbeute: 3,0 g; Schmelzpunkt 188 bis 189 °C.

Beispiel 2

5 Herstellung von N-Allyl-N'-(2-fluor-4-bromphenyl)-3,4,5,6-tetrahydروphthalamid

2,0 g N-(2-Fluor-4-bromphenyl)-3,4,5,6-tetrahydroisophthalimid wurden in 30 ml Toluol gelöst; eine Lösung von 0,35 g Allylamin in 10 ml Toluol wurde unter Röhren bei Raumtemperatur zu der obigen Lösung zugetropft. 10 Das Gemisch wurde 90 Minuten lang gerührt; danach wurde der Niederschlag durch Filtration gewonnen und mit Toluol gewaschen. Ausbeute: 2,3 g; Schmelzpunkt 167 bis 169 °C.

Beispiel 3

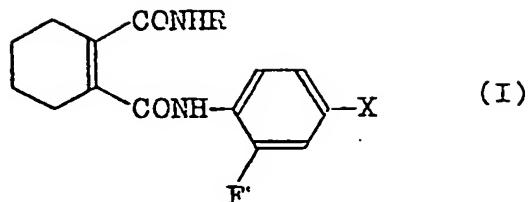
15 Herstellung von N-Benzyl-N'-(2-fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydروphthalamid

2,4 g N-Benzyl-3,4,5,6-tetrahydroisophthalimid wurden in 50 ml Aceton gelöst, worauf 1,5 g 2-Fluor-4-chloranilin zugesetzt wurden. Das Gemisch wurde 2 Stunden lang bei 40 bis 50 °C gerührt; danach wurde der Niederschlag durch Filtration gewonnen und mit Aceton gewaschen. 20 Ausbeute: 3,0 g; Schmelzpunkt 121 bis 123 °C.

Beispiele 4 bis 49

Die folgenden Verbindungen der Formel I wurden nach den in den Beispielen 1 bis 3 beschriebenen Verfahren erhalten.

2851379



No.	X	R	Smp. (°C)
4	Cl	CH ₃	169-170
5	Cl	C ₂ H ₅	182-183,5
6	Cl	n-C ₃ H ₇	168-169
7	Cl	-CH ₂ CH=CH ₂	157-158
8	Cl	n-C ₄ H ₉	144-146
9	Cl	i-C ₄ H ₉	164
10	Cl	sec.-C ₄ H ₉	177-179
11	Cl	t-C ₄ H ₉	209-210
12	Cl	n-C ₅ H ₁₁	152,5-153,5
13	Cl	i-C ₅ H ₁₁	168-169
14	Cl	n-C ₆ H ₁₃	138-139
15	Cl	t-C ₄ H ₉ -CH- ^{CH₃}	204-205

909822/0829

2851379

16	Cl	n-C ₇ H ₁₅	145-146
17	Cl	C ₆ H ₁₃ -CH ₃	141-143
18	Cl	n-C ₈ H ₁₇	136-137
19	Cl	n-C ₉ H ₁₉	132-133
20	Cl	n-C ₁₁ H ₂₃	124-126
21	Cl	n-C ₁₂ H ₂₅	125-127
22	Cl	n-C ₁₄ H ₂₉	125-127
23	Cl	n-C ₁₆ H ₃₃	125-127
24	Cl	n-C ₁₈ H ₃₇	119-121
25	Cl	C ₄ H ₉ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	114-117
26	Cl		197,5-199
27	Cl	C ₆ H ₅ -CH ₂ CH ₂ -	153-155
28	Cl	C ₆ H ₅ -CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	137-139
29	Cl		177-178
30	Cl	i-C ₃ H ₇ O-(CH ₂) ₃ -	115-117
31	Br	CH ₃	178-180
32	Br	C ₂ H ₅	188-189

909822/0829

2851379

33	Br	n-C ₃ H ₇	184-185
34	Br	i-C ₃ H ₇	196-198
35	Br	n-C ₄ H ₉	171-172
36	Br	i-C ₄ H ₉	178-179
37	Br	sec.-C ₄ H ₉	184-186
38	Br	tert.-C ₄ H ₉	210-211
39	Br	n-C ₅ H ₁₁	152-153,5
40	Br	i-C ₅ H ₁₁	164-165,5
41	Br	n-C ₆ H ₁₃	159-160
42	Br	n-C ₇ H ₁₅	155-156
43	Br	n-C ₈ H ₁₇	141-142
44	Br	C ₂ H ₅ C ₄ H ₉ -CH-CH ₂ -	112,5-115
45	Br	n-C ₁₀ H ₂₁	131,5-132,5
46	Br	n-C ₁₂ H ₂₅	129
47	Br	Hex-	213-215
48	Br	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	132,5-133,5
49	Cl	CH ₃ O-(CH ₂) ₃ -	111-113

909822/0829

2851379

Beispiel 50

Herstellung von N-(2,4-Dichlorbenzyl)-N'-(2-fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydrophtalamid

2,8 g N-(2-Fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydroisophthalimid wurden in 20 ml Toluol gelöst, worauf 1,8 g 2,4-Dichlorbenzylamin unter Rühren bei Raumtemperatur zugetropft wurden. Das Gemisch wurde weitere 30 Minuten lang gerührt; danach wurde der Niederschlag durch Filtration gewonnen und mit einer kleinen Menge Diäthyläther gewaschen. Ausbeute: 3,0 g; Schmelzpunkt 165 bis 166 °C.

Beispiel 51

Herstellung von N-(2-Propargyl)-N'-(2-fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydrophtalamid

2,8 g N-(2-Fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydroisophthalimid wurden in 30 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst, worauf 0,6 g Propargylamin unter Rühren bei Raumtemperatur im Verlauf von 5 Minuten zugetropft wurden. Das Gemisch wurde 30 Minuten lang gerührt; danach wurde der Niederschlag durch Filtration gewonnen und mit einer kleinen Menge Diäthyläther gewaschen. Ausbeute: 2,0 g; Schmelzpunkt 167 bis 168 °C.

Beispiel 52

Herstellung von N-(3-Hydroxypropyl)-N'-(2-fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydrophtalamid

2,8 g N-(2-Fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydroisophthalimid wurden in 30 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst, worauf 0,8 g 3-Aminopropanol unter Rühren bei

909822/0829

2851379

Raumtemperatur zugesetzt wurden. Das Gemisch wurde eine Stunde lang gerührt. Der Niederschlag wurde durch Filtration gewonnen und aus einem Gemisch aus Dimethylformamid und Aethanol umkristallisiert. Ausbeute: 2,0 g; Schmelzpunkt 138 °C.

5

Beispiel 53

Herstellung von N-(4-Methylbenzyl)-N'-(2-fluor-4-bromphenyl)-3,4,5,6-tetrahydraphthalamid

3,2 g N-(2-Fluor-4-bromphenyl)-3,4,5,6-tetrahydrcisophthalimid wurden in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst, worauf 1,1 g 4-Methylbenzylamin unter Rühren bei Raumtemperatur im Verlauf von 5 Minuten zugetropft wurden. Das Gemisch wurde weitere 3 Stunden lang gerührt; danach wurde der Niederschlag durch Filtration gewonnen und mit einer kleinen Menge Diäthyläther gewaschen. Ausbeute: 10 2,5 g; Schmelzpunkt 167 bis 168 °C.

15

Beispiel 54

Herstellung von N-(2-Fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydraphthalamid

20 22,5 g N-(2-Fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydroisophthalimid wurden in 100 ml Aceton gelöst, worauf 5,8 g 25%iges wässriges Ammoniak unter Kühlen im Verlauf von ca. 1 Minute zugetropft wurden, wobei die Temperatur des Gemisches unter 25 °C gehalten wurde. Das Gemisch wurde weitere 30 Minuten lang gerührt; danach wurde der Niederschlag durch Filtration gewonnen und mit einer kleinen Mengen kaltem Aceton gewaschen. Ausbeute: 22,2 g; Schmelzpunkt 150 bis 151 °C.

25

909822/0829

2851379

Beispiel 55

Herstellung von N-(2-Aethoxycarbonylmethyl)-N'-(2-fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydraphthalamid

2,8 g N-(2-Fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydroisophthalimid wurden in 60 ml Acetonitril gelöst. Die Lösung wurde auf 22 °C gekühlt; unter Rühren bei Raumtemperatur wurden 1,4 g Aminoessigsäureäthylester-hydrochlorid zugesetzt und dann 1,2 g Triäthylamin im Verlauf von 5 Minuten zugetropft. Das Gemisch wurde eine weitere 10 Stunde lang gerührt und dann 30 Minuten lang bei 60 °C gerührt. Das unlösliche Material wurde heiß abfiltriert und das Filtrat zur Trockene eingeengt. Der Rückstand wurde in 150 ml Chloroform gelöst, mit Wasser gewaschen, getrocknet und zur Trockene eingeengt. Der Rückstand 15 wurde aus einem Gemisch aus Acetonitril und n-Hexan umkristallisiert. Ausbeute: 1,8 g; Schmelzpunkt 170 bis 170,5 °C.

Beispiel 56

Herstellung von N-(2-Carboxyäthyl)-N'-(2-fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydraphthalamid

5,6 g N-(2-Fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydroisophthalimid wurden in 50 ml Acetonitril gelöst, worauf 1,8 g β -Alanin zugesetzt wurden. Das Gemisch wurde 7 Stunden lang bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde 25 der Niederschlag durch Filtration gewonnen und mit Acetonitril und danach mit Wasser gewaschen. Ausbeute: 2,1 g; Schmelzpunkt 158 bis 159 °C.

909822/0829

2851379

— — Beispiel 57

Herstellung von N-(2-Aethylthioäthyl)-N'-(2-fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydraphthalamid

2,8 g N-(2-Fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetra-
5 hydrophthalimid wurden in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff
gelöst, worauf 1,1 g 2-Aethylthioäthylamin unter Rühren
bei Raumtemperatur im Verlauf von ca. 3 Minuten zuge-
tropft wurden. Nachdem das Zutropfen beendet war, wurde
10 das Gemisch eine weitere Stunde lang gerührt; dann wurde
der Niederschlag durch Filtration gewonnen. Ausbeute:
3,2 g; Schmelzpunkt 147 bis 148 °C nach Umkristallisation
aus einem Gemisch aus n-Hexan und Chloroform.

Beispiel 58

Herstellung von N-(1,2-Bisäthoxycarbonyläthyl)-N'-(2-
15 fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydraphthalamid

2,8 g N-(2-Fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetra-
hydrcisophthalimid wurden in 50 ml Acetonitril gelöst,
worauf 2,7 g Asparaginsäurediäthylester-hydrochlorid
zugesetzt wurden. Unter Rühren bei Raumtemperatur wurden
20 1,2 g Triäthylamin zugetropft. Das Gemisch wurde eine
Stunde lang bei Raumtemperatur und dann 2 Stunden lang
bei 55 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das unlösliche
Material abfiltriert. Das Filtrat wurde zur Trockene ein-
geengt. Der Rückstand wurde in 150 ml Chloroform gelöst,
25 worauf die Lösung zweimal mit je 40 ml Wasser gewaschen
und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet wurde.
Das Chloroform wurde abdestilliert und der Rückstand aus
einem Gemisch aus Diäthyläther und n-Hexan umkristalli-
siert. Ausbeute: 3,1 g; Schmelzpunkt 109 bis 110 °C.

909822/0829

2851379

Beispiel 59

Herstellung von N-(2-Cyanoäthyl)-N'-(2-fluor-4-chlor-phenyl)-3,4,5,6-tetrahydraphthalamid

2,8 g N-(2-Fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydroisophthalimid wurden in 100 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst, worauf unter Röhren bei Raumtemperatur 0,7 g β -Aminopropionitril zugesetzt wurden. Das Gemisch wurde weitere 3 Stunden lang gerührt. Der Niederschlag wurde durch Filtration gewonnen und aus Aethylacetat umkristallisiert. Ausbeute: 2,6 g; Schmelzpunkt 160 bis 161 °C.

Beispiel 60

Herstellung von N-(2-Bromäthyl)-N'-(2-fluor-4-chlor-phenyl)-3,4,5,6-tetrahydraphthalamid

15 2,8 g N-(2-Fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydroisophthalimid wurden in 30 ml Acetonitril gelöst, worauf 2,05 g 2-Bromäthylamin-hydrochlorid unter Röhren bei Raumtemperatur zugesetzt und dann 1,1 g Triäthylamin zugetropft wurden. Eine weitere Menge von 10 ml 20 Acetonitril wurde zugesetzt, worauf das Gemisch 90 Minuten lang gerührt wurde; danach wurde der Niederschlag durch Filtration gewonnen. Er wurde in 70 ml Chloroform gelöst, worauf die kleine Menge an unlöslichem Material abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde zweimal mit je 25 40 ml Wasser gewaschen, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und auf etwa die Hälfte des anfänglichen Volumens eingeengt. Das Konzentrat wurde mit n-Hexan versetzt; nach Kühlen mit Eis wurden die ausgefällten Kristalle durch Filtration gesammelt. Ausbeute: 1,4 ;

909822/0829

2851379

Schmelzpunkt 165 bis 166 °C.

Beispiel 61

Herstellung von N-(3-Acetyloxypropyl)-N'-(2-fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydrophthalamid

5 1,5 g N-(3-Hydroxypropyl)-N'-(2-fluor-4-chlor-phenyl)-3,4,5,6-tetrahydrophthalamid wurden in 20 ml Pyridin gelöst, worauf 10 ml Essigsäureanhydrid zugesetzt wurden. Das Gemisch wurde 30 Minuten lang bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde in
10 200 ml Eis/Wasser gegossen; nach Rühren wurde der Niederschlag durch Filtration gewonnen und mit Wasser gespült. Nach dem Trocknen wurde er aus einem Gemisch aus Aethylacetat und n-Hexan umkristallisiert. Ausbeute: 0,9 g; Schmelzpunkt 127 bis 128 °C.

15

Beispiel 62

Herstellung von N-(2-Furfuryl)-N'-(2-fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydrophthalamid

5,6 g N-(2-Fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydroisophthalimid wurden in 50 ml Acetonitril gelöst,
20 worauf eine Lösung von 2,1 g Furfurylamin in 10 ml Acetonitril unter Rühren bei Raumtemperatur zugetropft wurde. Das Gemisch wurde 90 Minuten lang gerührt; danach wurde der Niederschlag durch Filtration gewonnen und mit einer kleinen Menge Diäthyläther gewaschen. Ausbeute: 6,3 g
25 Schmelzpunkt 149 bis 151 °C.

909822/0829

2851379

Beispiel 63

Herstellung von N-(2-Aethylsulfinyläthyl)-N'-(2-fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydraphthalamid

1,9 g N-(2-Aethylthioäthyl)-N'-(2-fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydraphthalamid wurden in 30 ml Chloroform gelöst, worauf 1,0 g m-Chlorperbenzoësäure unter Rühren bei einer konstanten Temperatur von 3 bis 8 °C in kleinen Mengen im Verlauf von einer Stunde zugesetzt wurde. Das Gemisch wurde 3 Stunden lang bei der gleichen Temperatur gerührt, worauf man es bei Raumtemperatur über Nacht stehen liess. Die Lösung wurde zweimal mit je 20 ml einer 10%igen wässrigen Natriumnitritlösung und dann mit Wasser gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Die Chloroformschicht wurde unter verminderterem Druck zur Trockene eingeengt und der Rückstand aus Aethylacetat umkristallisiert. Ausbeute: 1,8 g; Schmelzpunkt 136 bis 137 °C.

Beispiel 64

Herstellung von N-(2-Aethylsulfonyläthyl)-N'-(2-fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydraphthalamid

1,9 g N-(2-Aethylthioäthyl)-N'-(2-fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydraphthalamid wurden in 30 ml Chloroform gelöst, worauf 1,7 g m-Chlorperbenzoësäure unter Rühren bei Raumtemperatur in kleinen Portionen im Verlauf von 5 Minuten zugesetzt wurden. Die Temperatur der Lösung stieg zeitweilig auf 47 °C. Die Lösung wurde 3 Stunden lang bei Raumtemperatur gelöst; danach wurde sie mit Eis gekühlt und der Niederschlag durch Filtration gewonnen und aus Aethylacetat umkristallisiert. Ausbeute: 2,0 g;

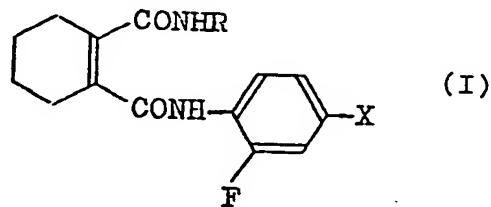
909822/0829

2851379

Schmelzpunkt 150 bis 151 °C.

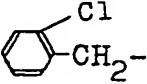
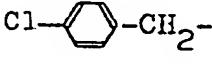
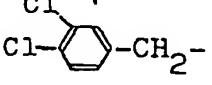
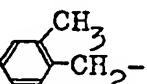
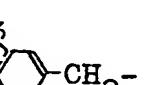
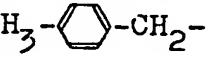
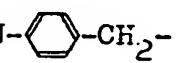
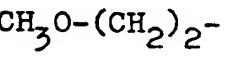
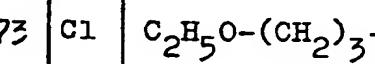
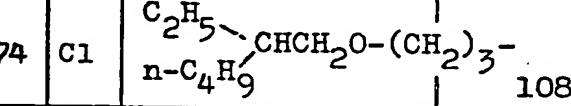
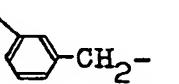
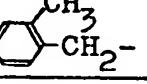
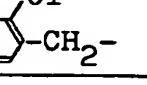
Beispiele 65 bis 89

Die folgenden Verbindungen der Formel I wurden nach ähnlichen Verfahren erhalten, wie sie in den 5 Beispielen 1 bis 3 und 50 bis 64 beschrieben wurden.



909822/0829

2851379

No.	X	R	Smp. (°C)
65	Cl		140-141
66	Cl		156-158
67	Cl		171-172
68	Cl		154-156
69	Cl		138-140
70	Cl		153-154
71	Cl		184-185
72	Cl		131-132
73	Cl		118-119
74	Cl		108
75	Br		147-148
76	Br		168-169
77	Br		155-157

909822/0829

2851379

No.	X	R	Smp. (°C)
78	Br	$\text{CH}_3\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$	133-134
79	Br	$\text{CH}_3\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$	141
80	Br	$\text{i-C}_3\text{H}_7\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$	122-124
81	Br	H	173-175
82	Cl	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC-CH-}^{\text{i-C}_3\text{H}_7}$	128-129
83	Cl	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC-CH}_2\text{CH}_2\text{CH-}^{\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}}$	129,5-130,5
84	Cl	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC-CH-}^{\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5}$	138-139
85	Cl	$\text{n-C}_3\text{H}_7\text{S-}(\text{CH}_2)_2-$	140-141
86	Cl	$\text{n-C}_4\text{H}_9\text{S-}(\text{CH}_2)_2-$	124-125
87	Cl	$\text{n-C}_3\text{H}_7\text{SO-C}_2\text{H}_4-$	121-122
88	Cl	$\text{n-C}_3\text{H}_7\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_4-$	154-155
89	Cl	$\text{n-C}_4\text{H}_9\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_4-$	133-134

909822/0829

2851379

Beispiel 90

Ein Spritzpulver wurde hergestellt, indem ein Gemisch aus 30 Gew.-% N-Isopropyl-N'-(2-fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydropthalamid, 5 Gew.-% Natrium-5 ligninsulfonat, 5 Gew.-% Polyäthylenglycoläther (Nonipol 85 [®]) und 60 Gew.-% Ton gemahlen wurde.

Beispiel 91

Ein körniges Präparat wurde hergestellt, indem 10 Gew.-% N-Octyl-N'-(2-fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-10 tetrahydropthalamid, 5 Gew.-% Natriumligninsulfonat und 85 Gew.-% Bentonit mit Wasser geknetet und granuliert wurden.

Beispiel 92

Ein emulgierbares Konzentrat wurde aus 20 Gew.-% N-Propyl-N'-(2-fluor-4-bromphenyl)-3,4,5,6-tetrahydro-15 phthalamid, 75 Gew.-% Xylol und 5 Gew.-% Polyäthylen-glycoläther (Nonipol 85 [®]) hergestellt.

Beispiel 93

Biskuittöpfe mit 9 cm Durchmesser wurden mit Kulturlanderde gefüllt. Dann wurden Samen von Fingergras 20 (Digitaria adscendens HENR), Fuchsschwanz (Amaranthus retroflexus L.) und Sojabohnen (Glycine max Merrill) in die Töpfe gesät und mit einer 0,5 cm dicken Erdschicht bedeckt. Dann wurde die Oberfläche der Erde unter Verwendung einer Spritzpistole gleichmässig mit Verdünnungen 25 von emulgierbaren Konzentraten, die Verbindungen der Formel I enthielten, bespritzt. Die emulgierbaren Kon-

909822/0829

2851379

zentrate wurden mit 10 Liter verdünnt, so dass 4 g, 10 g bzw. 40 g Wirkstoffkomponente pro Ar aufgebracht wurden. Nach 21 Tagen wurden die Wirkungen und die Schädigung der Pflanzen untersucht. Die herbizide Wirkung wird unter Verwendung des folgenden Indexsystems ausgedrückt:

	Index	Wirkung	% Hemmung (Unkraut-Abtötung)
	0	Keine	0 %
	1	Sehr gering	0,1 - 50 %
	2	Gering	50,1 - 70 %
10	3	Mässig	70,1 - 87,5 %
	4	Hoch	87,6 - 99,9 %
	5	Sehr hoch	100 %

Die Schädigung der Sojabohnenpflanzen wird unter Verwendung des folgenden Indexsystems ausgedrückt:

	Index	Schädigungsgrad	% Schädigung
	0	Keine	0 %
	1	Sehr gering	0,1 - 12,5 %
	2	Gering	12,6 - 30,0 %
	3	Mässig	30,1 - 50,0 %
20	4	Hoch	50,1 - 99,9 %
	5	Sehr hoch	100 %

Die Ergebnisse sind in Tabelle I wiedergegeben, wobei die Verbindungen mit den Nummern der entsprechenden Beispiele bezeichnet sind.

909822/0829

2851379

Tabelle I

Verbindung No.	Menge, g/a	Digitaria adscendens HENR.	Amaranthus retroflexus L.	Glycine max Merrill
1	4 40	5 5	5 5	0 1
2	4 40	5 5	5 5	0 1
3	4 40	5 5	5 5	0 0
4	4 40	5 5	5 5	0 4
5	4 40	5 5	5 5	1 1
6	4 40	5 5	5 5	1 2
7	4 40	5 5	5 5	0 2
8	4 40	5 5	5 5	1 3
9	4 40	5 5	5 5	1 1
10	4 40	5 5	5 5	1 1
11	4 40	3 4	1 5	1 1
12	4 40	5 5	5 5	1 1
13	4 40	5 5	5 5	1 1

909822/0829

14	4 40	5 5	5 5	1 2
15	4 40	4 5	3 5	0 0
16	4 40	5 5	5 5	0 0
17	4 40	4 5	5 5	0 1
18	4 40	5 5	5 5	0 3
19	4 40	5 5	5 5	1 1
20	4 40	5 5	4 5	0 1
21	4 40	5 5	4 5	0 0
22	4 40	1 5	1 5	1 1
23	4 40	2 5	1 4	1 1
24	4 40	1 4	1 5	1 1
25	4 40	5 5	5 5	0 1
26	4 40	5 5	2 5	1 1
27	4 40	5 5	5 5	0 0
28	4 40	5 5	5 5	1 1

30	40	55	55	11
31	40	55	55	11
32	40	55	55	01
33	40	55	55	00
34	40	55	55	11
35	40	55	55	00
36	40	55	55	00
37	40	55	55	01
38	40	34	34	02
39	40	55	55	01
40	40	55	55	00
41	40	55	55	02
42	40	55	55	11
43	40	55	55	11
44	40	55	55	13

90982270829

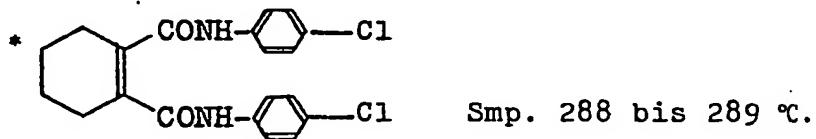
45	4 40	4 5	4 5	0 1
46	4 40	2 4	2 4	0 0
47	4 40	4 5	4 5	0 1
48	4 40	5 5	5 5	0 0
49	4 40	5 5	5 5	1 2
50	10 40	4 5	5 5	0 0
51	10 40	5 5	5 5	0 1
53	10 40	4 5	5 5	0 0
55	10 40	5 5	5 5	0 1
56	10 40	5 5	5 5	0 1
57	10 40	5 5	5 5	0 1
58	10 40	5 5	5 5	0 1
59	10 40	5 5	5 5	0 1
60	10 40	5 5	5 5	0 1
61	10 40	5 5	5 5	0 1

63	10 40	5 5	5 5	0 1
64	10 40	5 5	5 5	0 1
65	10 40	5 5	5 5	0 0
66	10 40	5 5	5 5	0 0
67	10 40	5 5	5 5	0 0
68	10 40	4 5	4 5	0 0
69	10 40	5 5	5 5	0 0
70	10 40	5 5	5 5	0 0
73	10 40	5 5	5 5	0 1
74	10 40	5 5	5 5	0 1
75	10 40	4 5	5 5	0 0
76	10 40	4 5	5 5	0 0
77	10 40	4 4	5 5	0 0
82	10 40	5 5	5 5	0 1
83	10 40	5 5	5 5	0 1

909822/0829

2851379

84	10 40	5	5	0 1
85	10 40	5	5	0 1
86	10 40	5	5	0 1
87	10 40	5	5	0 1
88	10 40	5	5	0 1
89	10 40	5	5	0 1
Vergleich*	40	0	2	0



909822/0829

2851379

Beispiel 94

Kunststofftöpfe mit einer Fläche von 900 cm² wurden mit Kulturlanderde gefüllt; dann wurden die Samen von Fingergras (*Digitaria adscendens* HENR.), Fuchsschwanz (5 *Amaranthus retroflexus* L.), weissem Gänsefuss (*Chenopodium album* L.), "inutade" (*Polygonum Blumei* Meissn.), Kohlportulak (*Portulaca oleracea* L.), Mais (*Zea Mays* L.), Sojabohnen (*Glycine Max* Merr.) und Baumwolle (*Gossypium hirsutum* L.) in die Töpfe gesät und danach mit einer 10 0,5 cm dicken Erdschicht bedeckt. Dann wurde die Oberfläche der Erde in den einzelnen Töpfen unter Verwendung einer Spritzpistole gleichmässig mit wässrigen Verdünnungen von emulgierbaren Konzentraten, die Verbindungen der Formel I enthielten, besprüht. Zu diesem Zweck wurden 15 die emulgierbaren Konzentrate mit 10 Liter Wasser verdünnt, so dass sich eine Konzentration von 2,5 g, 5 g bzw. 10 g der Wirkstoffkomponente (Verbindung der Formel I) pro Ar ergab. Nach 30 Tagen wurden die Wirkungen 20 der einzelnen Verbindungen und die durch die Verbindungen verursachten Schädigungen untersucht. Die Wirkungen und Schädigungen werden in gleicher Weise ausgedrückt wie in Beispiel 93.

Die Ergebnisse sind in Tabelle II wieder-
gegeben.

909822/0829

2851379

Tabelle II

Ver- bin- dung Nr.	Menge, g/a	Digi- taria ads- cendas HENR.	Amaran- thus retro- flexus L.	Cheno- podium album L.	Poly- gonum Blumei Meissn. L.	Portu- laca ole- racea L.	Zea Maysa L.	Gly- cine max Mer- rill	Gossy- plum hirsutum L.
1	2,5 5 10	5 5 5	5 5 5	5 5 5	5 5 5	5 5 5	1 1 2	0 0 0	1 1 1
2	2,5 5 10	5 5 5	5 5 5	4 5 5	5 5 5	1 2 3	0 1 1	0 1 1	0 1 1
3	2,5 5 10	5 5 5	5 5 5	4 5 5	5 5 5	1 2 1	0 0 1	0 0 1	0 0 1
4	2,5 5 10	5 5 5	5 5 5	5 5 5	5 5 5	1 2 2	0 0 1	0 1 2	0 1 2
5	2,5 5 10	5 5 5	5 5 5	5 5 5	5 5 5	5 5 5	2 2 2	0 0 1	2 3 3
6	2,5 5 10	5 5 5	5 5 5	5 5 5	5 5 5	5 5 5	1 2 2	0 0 1	2 2 2

909822/0829

2851379

015	012	004	004	094	226	046	140
000	044	044	004	044	044	044	000
122	123	122	223	112	233	122	122
555	555	555	555	555	555	555	555
555	555	555	445	555	555	455	555
555	555	555	555	555	555	555	555
555	555	555	555	555	555	555	555
555	555	555	555	555	555	555	555
2,5 10							
7	8	9	10	12	13	14	18

909822/0829

2851379

000	112	000	123	123	012	112
000	011	000	001	011	012	111
112	233	222	123	223	122	223
555	555	555	555	555	555	555
555	555	455	555	455	455	455
555	555	555	555	555	555	555
555	555	455	555	555	555	555
555	555	555	555	555	555	555
2,5 5 10						
26	27	28	29	30	31	32

909822/0829

2851379

	001	001	000	000	000	000	000
	001	000	001	000	000	000	000
	112	111	112	112	111	112	011
	555	555	555	555	555	555	055
	455	445	555	445	555	555	455
	555	555	555	555	555	555	555
33	555	555	555	555	555	555	555
34	2,5 5 10	2,5 5 10	555	555	555	555	555
35	2,5 5 10	2,5 5 10	555	555	555	555	555
36	2,5 5 10	2,5 5 10	555	555	555	555	555
37	2,5 5 10	2,5 5 10	555	555	555	555	555
39	2,5 5 10	2,5 5 10	555	555	555	555	555
40	2,5 5 10	2,5 5 10	555	555	555	555	555

909822/0829

2851379

	000	000	000	001	122	001	000	000
	000	000	001	000	111	000	000	000
	011	011	122	222	222	012	000	001
	445	555	555	555	555	222	000	000
41	2,5 10	5 5	5 5	4 4	4 4	2 2	0 0	0 0
42	2,5 10	5 5	5 5	4 4	4 4	5 5	0 0	0 0
43	2,5 10	5 5	5 5	4 4	4 4	5 5	0 0	0 1
47	2,5 10	5 5	5 5	4 4	4 4	5 5	0 0	0 0
52	2,5 10	5 5	5 5	4 4	4 4	5 5	0 0	0 0
62	2,5 10	5 5	5 5	4 4	4 4	5 5	0 0	0 0
65	2,5 10	5 5	5 5	4 4	4 4	5 5	0 0	0 0
67	2,5 10	5 5	5 5	4 4	4 4	5 5	0 0	0 1

909822/0829

2851379

	000	000	002		000	001	000	012
	000	000	001		011	001	001	001
	001	010	123		011	012	001	123
	555	555	555		555	455	555	555
	234	455	555		555	555	555	555
	445	555	555		555	455	555	555
	555	555	555		555	555	555	555
70	2,5 5 10	4 5 5	5 5 5		5 5 5	4 5 5	5 5 5	5 5 5
71	2,5 5 10	5 5 5	5 5 5		5 5 5	4 5 5	5 5 5	5 5 5
72	2,5 5 10	5 5 5	5 5 5		5 5 5	4 5 5	5 5 5	5 5 5
78	2,5 5 10	5 5 5	5 5 5		5 5 5	4 5 5	5 5 5	5 5 5
79	2,5 5 10	2 5 5	2 5 5		4 5 5	4 5 5	5 5 5	5 5 5
80	2,5 5 10	4 4 5	4 4 5		5 5 5	5 5 5	5 5 5	5 5 5
81	2,5 5 10	5 5 5	5 5 5		5 5 5	5 5 5	5 5 5	5 5 5

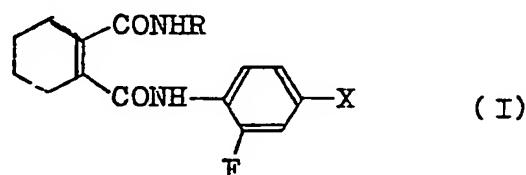
909822/0829

2851379

Zusammenfassung

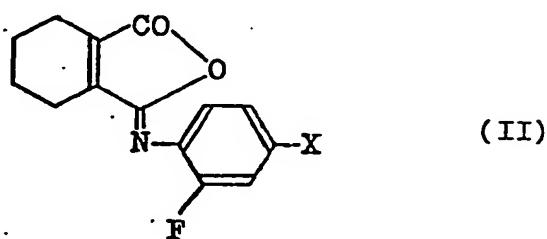
Tetrahydrophthalamidderivate

Die Verbindungen entsprechen der Formel:



5 worin X und R die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

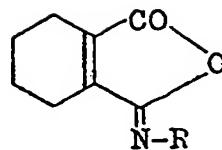
Die Verbindungen können hergestellt werden, indem man eine Verbindung der Formel:



10 mit einer Verbindung der Formel $R-NH_2$ umsetzt oder zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, worin R keinen Wasserstoff darstellt, eine Verbindung der Formel:

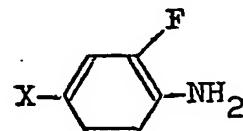
909822/0829

2851379



(IV)

worin R keinen Wasserstoff darstellt, mit einem Amin
der Formel:



(V)

5 umsetzt.

Die Verbindungen der Formel I können in Kom-
bination mit mindestens einem festen oder flüssigen
Träger als Wirkstoffkomponenten von herbiziden Mitteln
verwendet werden.

E

909822/0829